

ABS-Polyethylene 혼합물의 저온 열분해 특성평가

최홍준 · 정상문 · 이봉희[†]

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410
(2011년 8월 22일 접수, 2011년 10월 31일 채택)

Liquefaction Characteristics of ABS-polyethylene Mixture by a Low-Temperature Pyrolysis

Hong-Jun Choi, Sang Mun Jeong and Bong-Hee Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
410 Sungbong-ro, Heungduk-gu, Cheongju-si, Chungbuk 361-763, Korea
(Received 22 August 2011; accepted 31 October 2011)

요 약

ABS와 폴리에틸렌(Polyethylene, PE) 및 ABS-PE 혼합물의 저온열분해를 회분식 반응기를 이용하여 상압 및 450 °C에서 실행하였다. 열분해 시간은 20~80분까지 하였고 열분해로 생성된 성분은 지식경제부에서 고시한 증류성상온도에 따라 가스, 가솔린, 등유, 경유, 중유로 분류하였다. ABS와 PE의 혼합 페플라스틱의 열분해 전환율은 PE의 함량이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다. 열분해생성물의 수율은 PE의 함량이 높을수록 중유 > 가스 > 가솔린 > 경유 > 등유 순으로 회수되었다.

Abstract – The low-temperature pyrolysis of ABS, polyethylene (PE) and an ABS-polyethylene (ABS-PE) mixture was conducted in a batch reactor at 450 °C. The conversion and the product yield were measured as a function of the reaction time with a variation of the mixture composition. The oil products formed during pyrolysis were classified into gas, gasoline, kerosene, gas oil and heavy oil according to the petroleum product quality standard of the Ministry of Knowledge Economy. The pyrolysis conversion increases with an increase in the content of PE. The yield of the pyrolytic products was ranked as heavy oil>gas>gasoline>gas oil>kerosene as the content of PE in the mixture increases.

Key words: ABS, Polyethylene, Pyrolysis, Yield, Liquefaction

1. 서 론

현대 사회에서 우수한 가공성과 뛰어난 물성을 가진 플라스틱 제품은 전 산업분야에서 폭 넓게 사용되고 있으며, 이에 따라 페플라스틱의 양도 2007년 기준으로 4,254천톤에 달하고 있으며, 그 양은 계속 증가하여 2010년에 800만톤에 이른 것으로 추정된다[1]. 이 중 PE(Polyethylene), PP(Polypropylene), PS(Polystyrene), ABS(acrylonitrile butadiene styrene copolymer) 및 PVC(Polyvinyl chloride) 등 5대 범용 플라스틱이 대부분을 차지하고 있다. 페플라스틱을 소각처리하는 경우 대기오염을 유발하게 되어 방지시설을 위한 투자비가 증가하며, 발열량이 높아 소각로 내벽의 단열재를 열화시키는 등의 문제를 유발한다[2]. 2007년 기준 페플라스틱의 재활용율은 40%에 미치지 못하고 있는 실정이며 페플라스틱의 대부분이 매립 또는 소각되고 있다. 매립하는 경우에는 매우 오랜 시간에 걸쳐 분해될 뿐만 아니라

각종 유해물질이 토양에 잔류하거나 지하수 및 지표수를 오염시키는 등 많은 환경오염문제가 발생된다[3,4].

페플라스틱 열분해 기술의 개발은 폐기물로부터 에너지를 회수하기 위한 목적으로 1970년대에 시작되었다[5,6]. 플라스틱은 원유로부터 가공된 기초유분을 원료로 하고 있기 때문에 페플라스틱을 단순 재활용 외에 열분해기술을 이용하면 고부가가치의 액상 및 기상 탄화수소를 생산할 수 있어 에너지원으로 재사용이 가능하며 환경친화적 기술로서도 주목 받고 있다[3]. 페플라스틱의 유화기술에는 열분해, 수소화, 가스화가 있으며 수소화의 경우에는 500 °C, 200 기압의 반응조건이 필요하고 가스화의 경우 1,000 °C, 100 기압 이상의 반응 조건이 필요하다. 위 두가지 방법은 고압을 요구하는 반면 열분해의 경우 400~900 °C, 상압에서 이루어지며 생성물은 주로 에너지원으로 사용하는 오일이다. 열분해 온도에 따라 저온열분해(450~500 °C) 공정과 고온열분해(700 °C) 공정으로 나누어지며 온도가 높을수록 탄소수가 짧게 끊어져 가스 생성이 증가한다. 따라서 액상오일 제품의 생산량을 증대시키기 위해 국내외를 막론하고 저온열분해에 초점을 두고 있다[4].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bhlee@chungbuk.ac.kr

[‡]이 논문은 서울과학기술대학교 손재익 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

폐플라스틱의 열분해를 통해 생성되는 액상생성물은 오일, 방향족 물질 등이 주종을 이루고, 기상생성물로는 C1~C4, H₂, H₂O, CO, CO₂ 등이 발생한다[7]. 그러나 생성되는 고상, 기상, 액상의 양이나 그 조성은 플라스틱 종류, 열분해 온도, 열분해 시간, 가열속도, 수분 함량 등의 변수에 따라 달라진다[4,8]. Encinar and Gonzalez[9]는 PE 및 PS 등의 열분해 시 heating rate(K/min)가 가스, 오일 및 찰(char)의 생성 수율에 미치는 영향을 연구하였으며, Brebu 등[10]은 PE, PS 및 PP 등에 PVC를 혼합하여 450 °C에서 등온 열분해시 가스, 왁스 분 및 잔류탄소량을 조사하여 보고하였다. 또한 McNeill[11] 역시 PE, PP의 열분해는 free radical mechanism이라고 주장하였고 염욕조(salt bath)를 이용하여 열분해 반응을 진행하였다.

대부분의 생활 폐플라스틱은 혼합물로써 존재하게 되므로 단일종류의 폐플라스틱의 유화공정뿐만 아니라 혼합폐플라스틱의 열분해 특성을 고찰하는 것은 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 플라스틱 유화공정의 기초단계로서 소형회분식 반응기를 이용하여 5대 범용 플라스틱 중 ABS 및 PE의 단일시료와 ABS-PE 혼합시료를 액화 연속설비의 조건에 맞추어 목표온도(450 °C)를 고정한 후, 등온과정에서 열분해시켜 그 분해 생성물의 변화를 조사하였다. 그 결과로부터 단일 ABS와 PE 수지와 ABS-PE 혼합수지의 열분해 전환율 및 오일, 가스 생성물의 수율 변화를 측정하여 비교분석함으로써 혼합에 따른 열분해 반응 특성을 알아보려고 하였다. 생성된 오일의 분석은 지식경제부 고시 제 2004-128호에 따라 가솔린, 등유, 경유, 중유로 분류하여 분해생성물의 특성에 대한 자료를 제공하고자 하였고 또한 가스크로마토그래피법을 이용하여 열분해 생성오일의 성분변화를 분석하였다.

2. 실험

2-1. 시 료

본 연구에서는 플라스틱 수지원료 중 가장 많이 이용되고 있는 ABS와 PE를 선정하였고, 본 실험장치의 직경을 고려해 직경이 3~5 mm 정도의 pellet 형태의 제품들을 사용하였으며 제품들의 세부사항은 Table 1에 나타내었다.

2-2. 실험 장치

본 연구에 사용된 실험장치 및 실험방법은 본 연구팀의 이전 논문에도 상세히 기술되어 있다[3,4]. 혼합 폐플라스틱의 열분해 장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 염욕조, 수조, 진동기 및 응축기 등으로 구성되어 있다. 염욕조(salt bath)는 S.S. 316 재질로 직경 400 mm, 높이 400 mm의 용량으로 외부에 25.4 mm 두께의 단열재를 사용하여 열 손실을 방지하였고, 내부 온도 조절을 위한 제어기를 부착하였다. 응축기는 총 4개를 설치하였으며, 응축기 1은 360 °C로 유지되

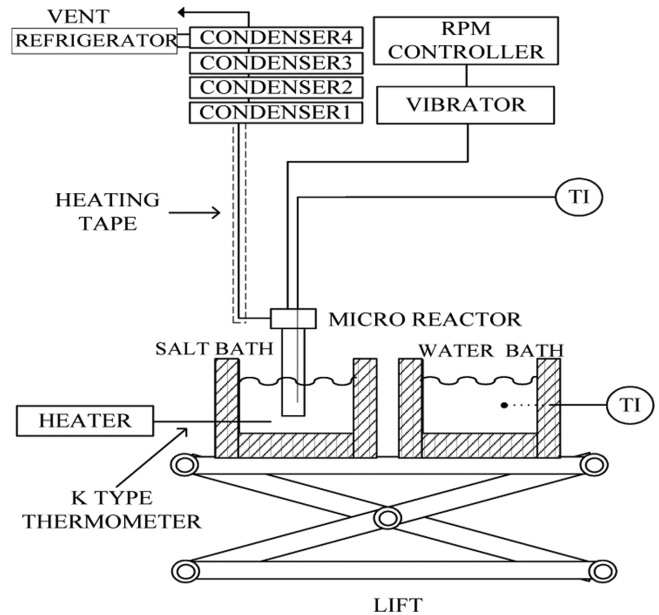


Fig. 1. Experimental apparatus for plastic pyrolysis.

는 염욕조 내에 위치시키고 450 °C로 유지된 소형회분식 반응기로부터 열분해를 통해 생성되는 기체성분을 유입시켰다. 응축기 1에서 포집된 액상성분을 중유분으로 하였다. 응축기 2는 265 °C로 유지되는 염욕조에 설치하여 응축기 1에서 응축되지 않은 기체성분이 유입되도록 하였으며 응축기 2에서 포집된 액상성분을 경유분으로 분리하였다. 또한 응축기 3은 175 °C로 유지되는 실리콘오일조에 설치하여 응축기 2에서 응축되지 않은 기체성분을 유입시켰으며 응축기 3에 포집된 액상성분을 등유분으로 하였고, 응축기 4는 35 °C로 유지되는 수조에 설치하여 응축기 3으로부터 유입되는 기체성분을 유입시켰으며 응축기 4에 응축 포집된 액체성분을 휘발유분으로 하였다. 각각의 응축기를 연결하는 튜브는 전열테이프를 설치하여 이동과정에서 응축되는 것을 방지하도록 하였다. 진동기는 1마력의 직류모터에 속도 조절계를 부착하여 0~3,600 rpm까지 조절할 수 있도록 하였다. 실험 시 반응기의 상하진폭은 12 mm, 좌우 진폭은 10 mm 정도가 되었다. 열분해반응 시 진동기는 시료 상호간의 균일한 열전달과 반응기 내부의 온도구배를 최소화하기 위해 실험이 종료될 때까지 1,500 rpm의 속도로 일정하게 유지하였다. 소형회분식 반응기는 S.S. 316 재질로 제작하였으며 용적은 각각 30 ml이고 내부온도를 측정하기 위하여 외경 3 mm의 K type 열전대를 설치하였다. 본 연구에 사용된 염은 KNO₃(Aldrich) 55.8 wt%와 Ca(NO₃)₂ (Aldrich) 44.2 wt%의 비율로 제조한 혼합 용융염이다. 염 제조 시 130~150 °C의 온도에서 결정수의 방출로 기포 발생이 매우 심하기 때문에 KNO₃와 Ca(NO₃)₂ 혼합물을 염욕조에 소량씩 첨가하여 기포를 충분히 발생시킨 후 다시 첨가하는 방식으로 제조하였다.

2-3. 실험 방법

먼저 각 시료들의 열분해 특성을 해석하기 위해 반응온도 450 °C, 반응시간을 각각 20, 40, 60, 80분으로 설정하여 실험을 한 후, 혼합비에 따른 열분해 시 수율 및 성분변화를 규명하기 위하여 동일한 조건으로 혼합비를 1:3, 1:1, 3:1로 하여 열분해를 진행하였다. 실험에 들어가기에 앞서 염욕조의 온도를 반응온도까지 미리 가열시킨 후

Table 1. Specification of samples

	ABS	PE
Manufacturer	LG Chem. Ltd.	LG Chem., Ltd.
Product name	HG-174	MB9205
Diameter	1.5~1.8 mm	3.8~4.0 mm
Weight	15~18 mg	37~42 mg
Mean M.W.	125,000	180,000
Applications	washing machine, vacuum cleaner, telephone	various packagings, extrusion and injection molding materials

Table 2. Classification method of oil

Distillation Temp. (°C)	35~175	~265	~360	~450
Product	Gasoline	Kerosene	Gas oil	Heavy oil

Remarks: vaporization more than 90% at the maximum temperature

Table 3. Operation condition of GC/MS

Model	Agilent 6890/5973i GC/MSD
Column	Agilent HP-5MS (0.25 mm × 30 m × 0.25 μm)
Carrier gas	N ₂
Oven temperature	45 °C - 10 °C/min - 280 °C
Injection volume	1 μl

시료 10 g을 반응기에 넣고 뚜껑을 잠근 다음, 거치대에 고정시키고 진동기를 1,500 rpm으로 작동시킨 후 반응기를 염욕조에 담그고 목표시간 동안 반응을 진행시킨다. 이때 초기 염욕조의 온도는 반응온도보다 3 °C 정도 높게 하여 반응기의 가열로 인해 빼앗긴 열을 충당하도록 하며 반응이 완료될 때까지 실험온도를 일정하게 유지하도록 한다.

반응시간이 완료되면 진동기를 정지시키고 반응기를 응축기와 연결된 관으로부터 분리한 후 상온의 수조에 담가 냉각시킨다. 냉각이 완료되면 반응기를 거치대에서 분리한다. 열분해 완료 후 생성된 액체성분의 양을 측정하기 위하여 각각의 응축기를 분리하여 상온으로 유지되고 있는 수조에서 냉각시킨 후 각각의 응축기에 포집된 액체의 무게를 측정한다. 생성된 기체성분의 양은 시료의 무게에서 반응기 잔유물과 4개의 응축기에 포집된 액체성분을 뺀 값으로 한다.

2-4. 분석 방법

본 연구에서는 분해생성오일의 특성을 파악하기 위해 지식경제부 고시 제2004-128호의 증류온도에 따라 가스, 가솔린, 등유, 경유, 중유로 분류하였고 자체한 기준은 Table 2에 요약하였다. 또한 생성오일들을 가스크로마토그래피법을 이용하여 정성분석하였다. GC/MS (Agilent 6890/5973i GC/MSD)의 설정조건은 Table 3에 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

ABS와 PE의 열분해 특성에 대한 선행실험으로 알곤기체 분위기 하에서 10 °C/min의 가열속도로 열중량분석(Thermogravimetric analysis)을 수행하였다. Fig. 2에 보인 바와 같이 ABS 및 PE 수지는 200 °C에서 열분해가 서서히 진행되어 400 °C 영역에서 급격한 열분해가 발생한다. 본 결과에 의하면 PE 및 ABS의 개별 열분해 온도영역이 서로 중첩되기 때문에, PE/ABS의 혼합 플라스틱의 열분해에서 PE와 ABS 사이의 상호작용(interaction)이 발생할 수 있음을 알 수 있다[10]. 즉, 각 플라스틱의 열분해동안 생성되는 자유라디칼간의 반응에 의해 새로운 종의 반응물이 생성되거나 또는 PE의 열분해를 통해 생성된 자유라디칼이 미반응된 ABS 잔유물과 반응할 수 있음을 유추할 수 있다. 열중량분석에서 잔류물의 양은 ABS 수지가 PE보다 약간 많았다. 열중량 분석 결과에 의하면 ABS와 PE의 혼합페 플라스틱의 열분해는 400~500 °C 온도 영역에서 수행되어야 한다. ABS 수지만의 저온 열분해 결과에 의하면 475 °C 이상에서는 가스 수율이 급격히 증가한다[3]. 따라서 본 연구에서는 액상생성물의 수율을 극대화하기 위한 저온 열분해의 특성상 혼합페플라스틱의 열분

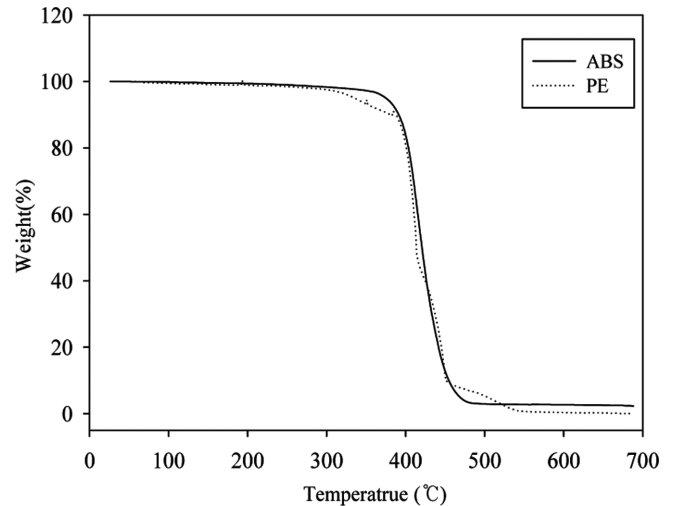


Fig. 2. TGA curves of ABS and PE samples at 10 °C/min heating rate.

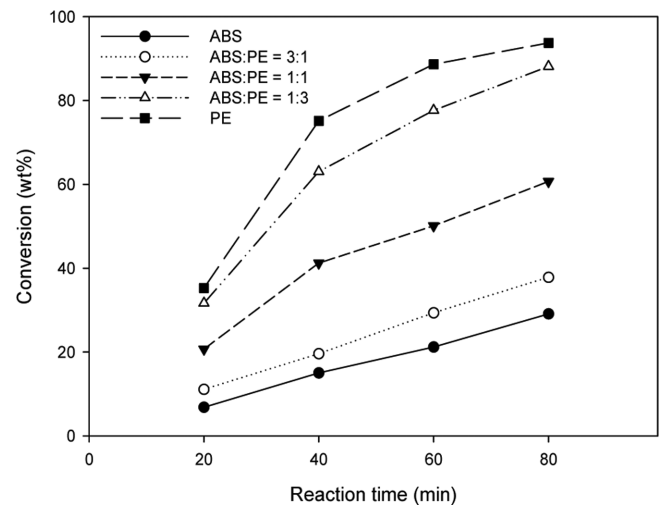


Fig. 3. Variation of the reaction conversion as a function of the reaction time during the pyrolysis of ABS-PE Mixtures.

해 온도를 475 °C보다 낮은 450 °C에서 반응시간에 따른 각 시료들의 등온 열분해를 통해 얻은 전환율 및 생성물의 수율변화를 비교분석하였다.

3-1. ABS, PE 및 ABS-PE 혼합물의 열분해 전환율

본 연구에서 시료 무게에 근거한 열분해 전환율(wt%)은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Conversion (wt\%)} = \frac{[\text{mass of fresh sample (g)} - \text{residue after reaction (g)}]}{\text{mass of fresh sample (g)}} \times 100 \quad (1)$$

Fig. 3은 450 °C에서 각 시료들의 열분해 시 전환율과 반응 시간과의 관계를 나타낸 것이다. 20분 동안 열분해를 진행한 결과 단일 ABS, PE의 전환율은 각각 6.9, 35.3 wt%이었고, ABS대 PE의 혼합비가 3:1, 1:1, 1:3 일 때, 각각 11.1, 20.7, 31.7 wt%를 보였다. 그 이후 반응시간이 증가함에 따라 각 시료의 전환율은 지속적으로 증가하며 80분의 열분해 시간에서 전환율은 각각 단일 ABS와 PE의 경우 29.2, 93.7 wt%를 보였으며, 혼합비를 3:1, 1:1, 1:3로 변화시킴에 따라 전환율은 37.8, 60.7, 88.1 wt%로 상승하였다. 이러한 열분해 전환율은

PE의 함량이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다. 이는 열중량 분석결과와는 달리 등온 열분해의 경우 저온에서 ABS에 비해 PE의 분해가 매우 빠른 속도로 진행이 됨을 제시한다. 이는 벤젠고리가 존재하는 ABS에 비해 C-C 결합이 우세한 PE가 열분해 시 β -scission에 의해 자유라디칼 반응이 활발하게 진행되어 불포화탄화수소를 생성시키는 반응이 지배적으로 일어나기 때문이다[12]. 한편 ABS 수지의 경우 acrylonitrile 단위의 내부 결정화 현상이 증대되어 가스 또는 액상오일의 수율이 증대되기보다는 탄소 및 왁스 잔유물의 양이 매우 높아지게 되어 열분해 전환율이 상대적으로 낮다[13].

3-2. ABS, PE 및 ABS-PE 혼합물의 열분해 생성오일 특성 및 오일 수율

생성 오일의 혼합에 따른 성분 변화를 알아보기 위하여 GC/MS 분석 결과를 Fig. 4, 5, 6에 나타내었고, 주요 생성 성분을 Table 4에 정리하였다. GC/MS 분석 결과 단일 ABS와 PE의 생성물보다 분자량이 작은 물질과 분자량이 큰 물질이 생성되었음을 확인할 수 있었고,

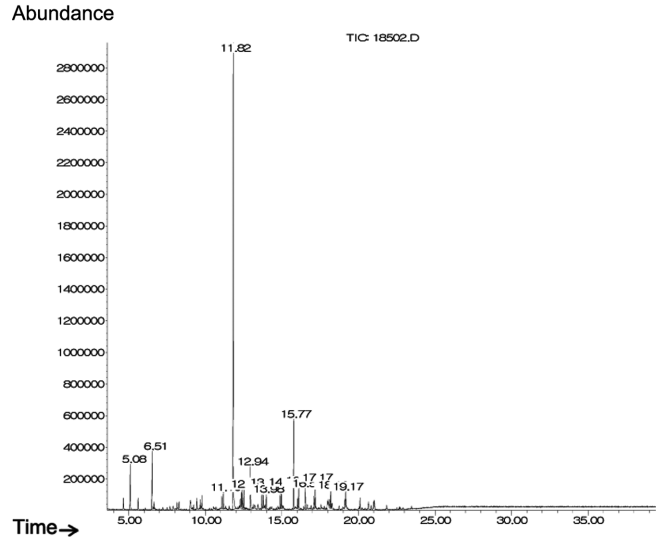


Fig. 6. GC/MS spectra of pyrolysis oil for ABS:PE=1:1.

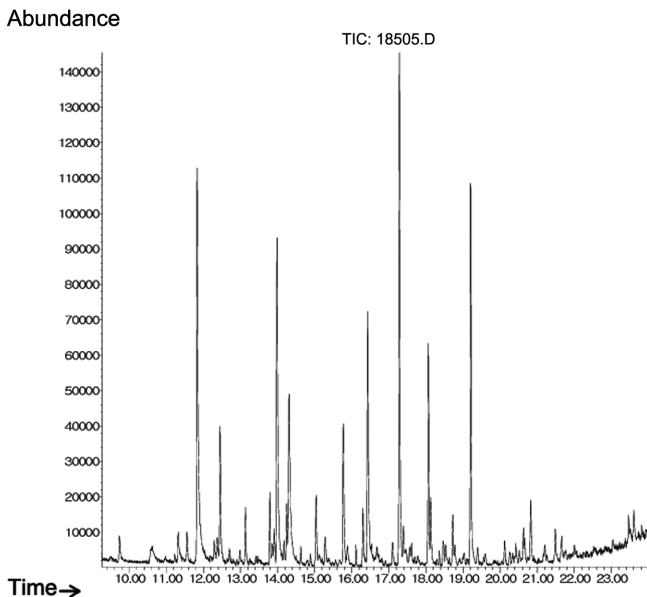


Fig. 4. GC/MS spectra of pyrolysis oil for ABS.

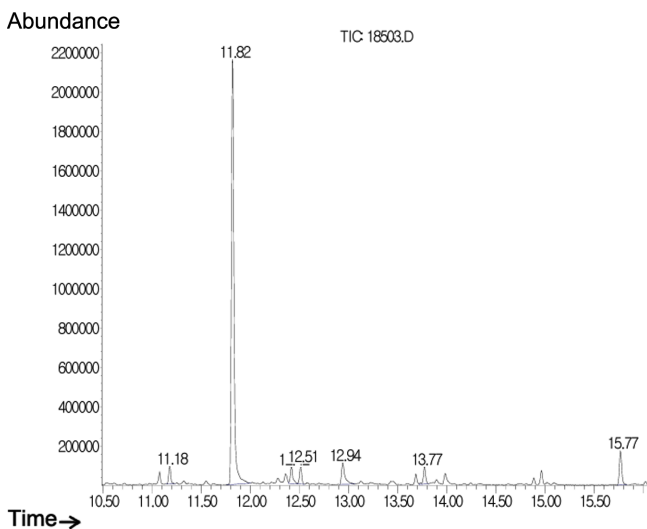


Fig. 5. GC/MS spectra of pyrolysis oil for PE.

Table 4. Main components of pyrolysis oil for ABS, PE, ABS-PE from GC/MS

Components	ABS	PE	ABS-PE
4-Phenylbutyronitrile	○		○
Biphenyl	○		○
1-Cyanonaphthalene	○		○
Benzothiazole	○		○
Pentadecene		○	○
Hexadecene		○	○
Heptadecane		○	○
Tetradecene		○	○
Tridecane		○	○

○ : detected

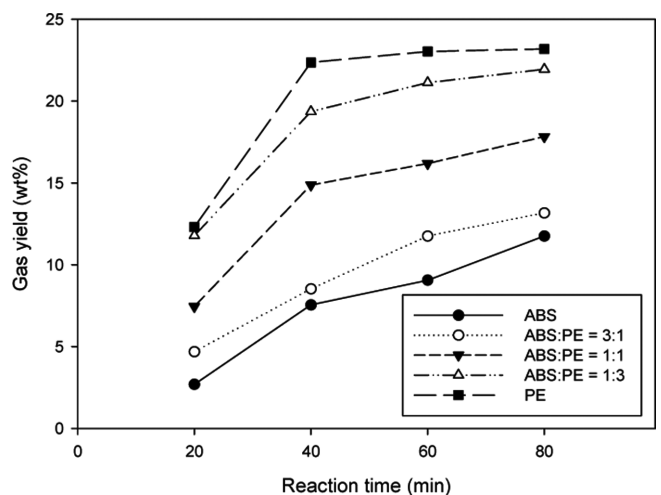


Fig. 7. Gas yields as a function of the reaction time in the pyrolysis of ABS-PE mixtures.

또한 단일 ABS와 PE의 열분해 생성물에서는 관찰되지 않은 다른 탄화수소 물질들이 생성되었음을 확인하였다.

Fig. 7은 각 시료들의 반응시간과 혼합비에 따른 가스 수율을 나타낸다. 혼합에 따른 수율의 변화를 살펴보면 먼저 단일 ABS, PE의 경우 반응시간 20분에서 2.7, 12.3 wt%로 나타났다. ABS대 PE의 혼

합비가 3:1, 1:1, 1:3일 때 각각의 수율은 4.7, 7.5, 11.8 wt%를 보였다. 그래프에서 볼 수 있듯이 순수 PE만의 열분해에서 반응시간에 따른 가스 수율은 20분대를 제외하고 거의 변화가 없었다. 특히 PE의 함량이 높은 혼합 플라스틱의 열분해에서 가스수율이 높은 이유는 열분해에 의해 생성된 액상 오일성분의 2차 열분해가 자유라디칼 반응에 의해 반응초기에 활발히 일어나기 때문이다. 그러나 반응시간이 경과하면 반응 초기에 주로 생성된 가스상 생성물이 서로 반응하여 액화되거나, 아직 미반응된 잔유물과 반응하여 안정화됨으로써 액상 생성물의 2차 열분해에 의한 기상생성물의 수율이 거의 변화가 없게 된다[11].

반면 ABS 수지의 열분해에서 반응 초기에 가스 수율이 매우 PE에 비해 매우 낮으며, 이는 ABS 수지 특성상 안정한 벤젠고리의 존재 때문인 것으로 사료된다. ABS 수지의 열분해에서 가스상 생성물은 반응시간이 증가함에 따라 지속적으로 증가하였다.

본 실험 결과에 따르면 가스상 생성물의 수율은 ABS와 PE의 혼합비가 1:1 이상일 때에는 ABS의 경향보다 PE의 경향을 따르는 것으로 나타났다. Fig. 8은 각 시료들의 반응시간과 혼합비에 따른 가솔린의 수율을 나타낸다. 가솔린의 수율의 경우 반응초기(20 min)에 매우 낮은 수율을 보이지만 반응시간이 증가함에 따라 PE만의 열분

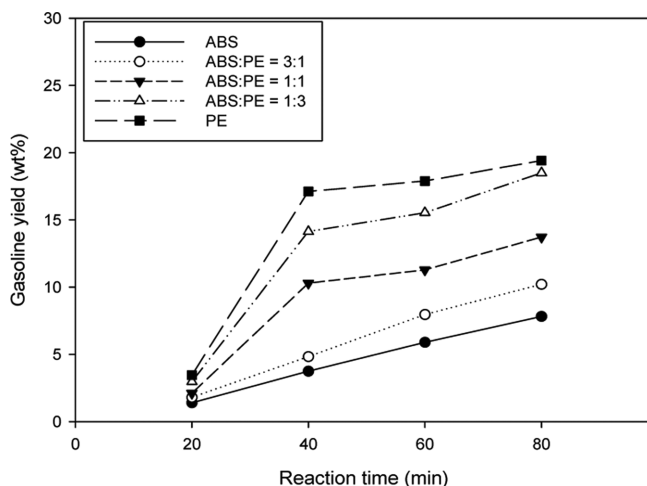


Fig. 8. Gasoline yields as a function of the reaction time in the pyrolysis of ABS-PE mixtures.

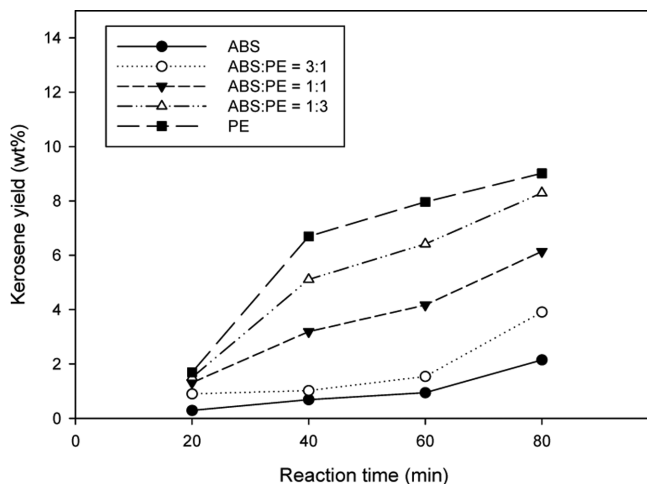


Fig. 9. Kerosene yields as a function of the reaction time in the pyrolysis of ABS-PE mixtures.

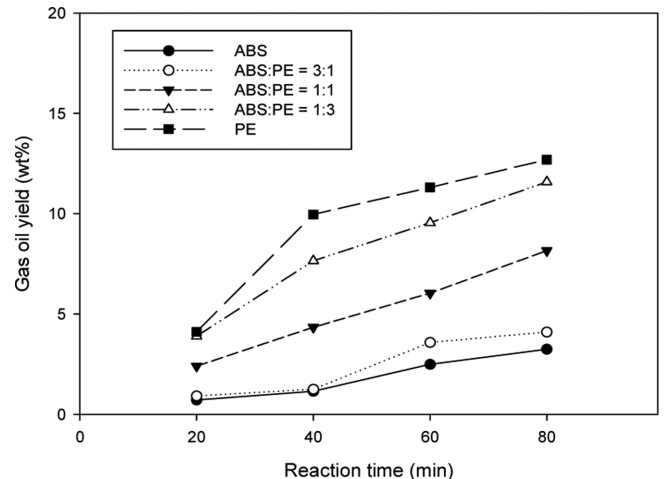


Fig. 10. Gas oil yields as a function of the reaction time in the pyrolysis of ABS-PE mixtures.

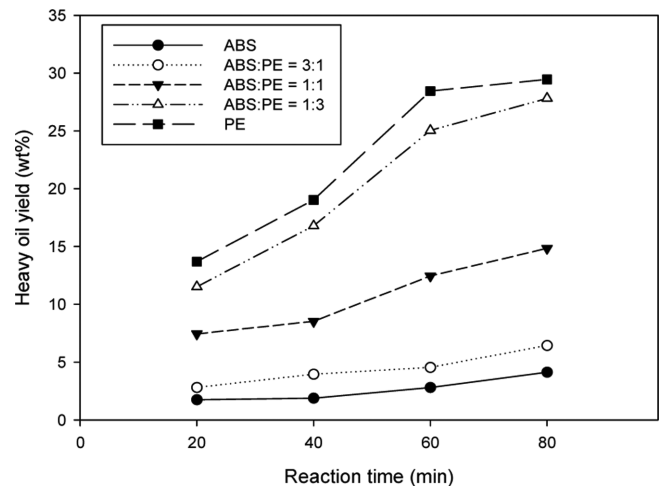


Fig. 11. Heavy yields as a function of the reaction time in the pyrolysis of ABS-PE mixtures.

해에서 약 20 wt%까지 증가한다. ABS와 PE의 혼합비가 3:1에서 가솔린 수율 변화는 순수 PE의 열분해 결과와 유사하다. Fig. 9은 각 시료의 열분해에서 회수된 등유의 수율을 나타낸 것이다. 단일 ABS의 등유 수율은 혼합비와 상관없이 2.2 wt% 이하로 매우 낮았으며 ABS와 PE의 혼합비가 1:1 이상이었을 때 반응속도 40분 이상부터 수율이 점차 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 그 변화량은 미량이고 ABS와 PE의 혼합물과 PE 단일 열분해에 의한 등유의 수율은 가솔린의 수율보다 상대적으로 적은 것으로 나타났다. Fig. 10은 경유의 수율을 나타낸 것이다. 경유의 수율 또한 등유의 수율과 유사하지만 상대적으로 더 높은 것으로 나타났다. 등유와 마찬가지로 혼합비와 상관없이 반응시간 20분에서는 수율이 3.3 wt% 이하로 가솔린 및 가스에 비해 매우 낮았으나 반응시간 40분 이상에서 수율이 점차적으로 증가하는 것을 보이고 있다. Fig. 11는 열분해를 통해 회수된 중유(heavy oil)의 수율을 나타낸 것이다. 그림에 보인 바와 같이 중유의 수율은 등유나 경유에 비해 반응초기에도 상당히 높으며, 특히 순수 PE의 경우 약 13 wt%의 중유 수율을 보였다. 최종 80분의 반응시간 후에 ABS와 PE의 혼합비가 1:3인 경우 약 28%의 중유 수율을 보였다.

Fig. 11은 본 연구에서 수행된 폐플라스틱의 조성에 따른 열분해

감 사

이 논문은 2011년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다(This work was supported by research grant of the Chungbuk National University in 2011).

참고문헌

1. Lee, K. H. and Nam, K. Y., "Effect of Reaction Temperature Program on Thermal Degradation of Low-quality Pyrolytic Oil for Bench-scale Continuous Reaction System," *Clean Technol.*, **15**(3), 186-193(2009).
2. Ryu, D. S., Kweon, S. S., Lee, H. S. and Lee, C. K., "Continuous Pyrolysis of Plastic Wastes," *J. Ksee*, **23**(2), 207-216(2001).
3. Lee, B. H., Yu, H. J. and Kim, D. S., "Product Distribution Characteristics of High Impact Polystyrene Depolymerization by Pyrolysis," *Polym.(Korea)*, **29**(1), 64-68(2005).
4. Choi, H. J., Jeong, S. M. and Lee, B. H., "Study on the Liquefaction Characteristics of ABS Resin in a Low-Temperature Pyrolysis," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**(4), 417-422(2011).
5. Eng, F. P. and Ishida, H., "Fourier Transform Infrared Studies on the Thermal Degradation of Polyvinylimidazoles: Part I," *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**(5), 5021-5034(1986).
6. Oh, S. C., Ryu, J. H., Kwak, H., Bae, S. Y. and Lee, K. H., "Thermal Degradation of High Molecular Components Obtained from Pyrolysis of Mixed Waste Plastics," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(2), 191-198(2008).
7. Sugimura, Y. and Tsuge, S., "Pyrolysis-hydrogenation Glass Capillary Gas Chromatographic Characterization of Polyethylenes and Ethylene α -olefin Copolymers," *Macromolecules*, **12**(3), 512-514(1979).
8. Scott, D. S., Czernik, S. R., Piskorz, J. and Radlein, A. G., "Fast Pyrolysis of Plastic Wastes," *Energ. Fuel.*, **4**(4), 407-411(1990).
9. Encinar, J. M. and Gonzalez, J. F., "Pyrolysis of Synthetic Polymers and Plastic Wastes. Kinetic Study," *Fuel Process. Technol.*, **89**(7), 678-686(2008).
10. Brebu, M., Bhaskar, T., Murai, K., Muto, A., Sakata, Y. and Uddin, M. A., "The Effect of PVC and/or PET on Thermal Degradation of Polymer Mixtures Containing Brominated ABS," *Fuel*, **83**(14), 2021-2028(2004).
11. McNeill, I. C., Thermal Degradation, Pergamon Press, Oxford, 1989, pp. 55-76.
12. Williams, P. T. and Williams, E. A., "Fluidised Bed Pyrolysis of Low Density Polyethylene to Produce Petrochemical Feedstock," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 107-126(1999).
13. Bhaskar, T., Murai, K., Matsui, T., Brebu, M. A., Uddin, M. A., Muto, A., Sakata, Y. and Murata, K., "Studies on Thermal Degradation of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS-Br) Containing Brominated Flame Retardant," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **70**, 369-381(2003).

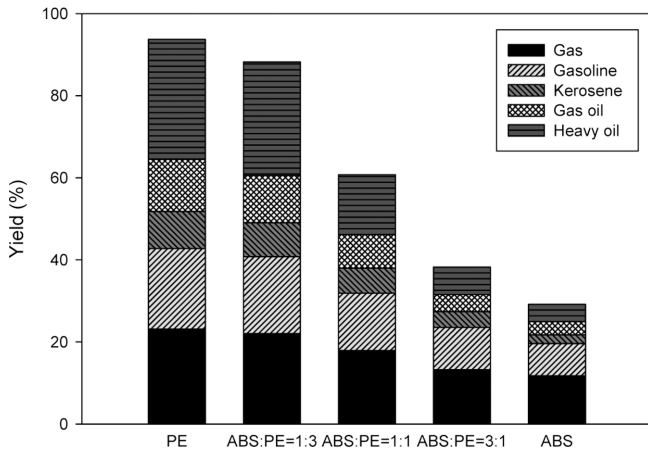


Fig. 12. Product yield with a variation of the mixture composition in the pyrolysis at 450 °C.

실험에서 80분 후의 생성물 수율을 비교한 것이다. 본 그림에서 알 수 있듯이, 450 °C의 열분해 조건에서 액상 생성물과 가스상 생성물의 비는 PE의 함량이 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 또한 미반응 페플라스틱의 양은 ABS의 함량이 증가함에 따라 많아지게 된다. 이는 혼합플라스틱의 열분해 생성물의 수율은 주요 플라스틱성분의 열분해에서 얻어진 조성과 유사하다는 선행연구 결과와 부합된다[10]. 또한, 본 연구결과에 의하면 PE와 ABS의 혼합 페플라스틱의 열분해에서 ABS의 함량이 증가할수록 액상오일 대비 가스의 비가 증가함을 알 수 있다. 이는 PE의 열분해 시 생성되는 지방족 탄화수소(aliphatic hydrocarbon)와 ABS와의 상호작용(interaction) 때문인 것으로 보고되어 있다[10]. 따라서 상업용 열분해 공정에서 효율을 높이기 위해서는 미반응 페플라스틱을 재순환하거나 ABS의 함량을 최소화하기 위한 방안이 마련되어야 한다. ABS와 PE의 혼합페플라스틱의 열분해 공정에서 생성물의 수율은 ABS의 함량이 높을수록 가스 > 가솔린 > 중유 > 경유 > 등유 순으로 나타났으며, PE의 함량이 높을수록 중유 > 가스 > 가솔린 > 경유 > 등유 순으로 회수되었다.

4. 결 론

본 연구는 ABS와 PE를 단일 물질과 ABS 대 PE 무게 비를 3:1, 1:1, 1:3로 혼합하여 실험 시작부터 목표온도인 450 °C에서 급격히 열분해시켜 반응시간과 혼합비에 따른 전환율과 생성물들의 수율 변화를 분석하고, 생성된 액체성분을 지식경제부에서 고시한 증류성상온도에 따라 분류하였다. ABS와 PE의 혼합 페플라스틱의 열분해 전환율은 PE의 함량이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 생성물의 수율은 ABS의 함량이 높을수록 가스 > 가솔린 > 중유 > 경유 > 등유 순으로 나타났으며, PE의 함량이 높을수록 중유 > 가스 > 가솔린 > 경유 > 등유 순으로 회수되었다. 특히 ABS의 함량이 높을수록 450 °C의 열분해 조건에서 미반응된 잔류플라스틱이 증가함으로써 상업공정 적용 시 재순환 방안을 고려해야 한다.